



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21) Aktenzeichen: P 36 36 183.6  
22) Anmeldetag: 24. 10. 86  
43) Offenlegungstag: 3. 3. 88

51) Int. Cl. 4:  
C 09 D 5/38  
C 09 D 5/02  
C 09 C 1/64  
C 09 C 3/08  
C 09 C 3/08  
C 23 F 11/00  
B 05 D 7/24  
// C 09 D 3/64, 3/80,  
3/72, 3/50

DE 3636183 A1

30) Innere Priorität: 32) 33) 31)

27.08.86 DE 36 29 159.5

71) Anmelder:

BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

72) Erfinder:

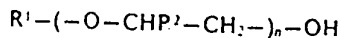
Treutlein, Roland, 8722 Bergrheinfeld, DE; Müller,  
Bodo, Dipl.-Chem. Dr., 8700 Würzburg, DE;  
Mayenfels, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 8706 Höchberg,  
DE

54) Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen

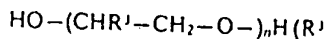
Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wässriges Verdünnungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wässrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel  $R^1-(O-CHR^2-CH_2)_n-OH$  ( $R^1$  steht für einen niederen Alkylrest,  $R^2$  steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine  $-CH_3$ -Gruppe,  $n$  steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel  $HO-(CHR^3-CH_2-O)_m-H$  ( $R^3$  steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine  $-CH_3$ -Gruppe,  $m$  steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50° C, vorzugsweise 60 bis 90° C, besonders bevorzugt etwa 80° C passiviert worden ist.

DE 3636183 A1

1. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel



(R<sup>1</sup> steht für einen niederen Alkylrest, R<sup>2</sup> steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel



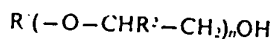
steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert worden ist.

2. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment ein mit Fettaminen belegtes Aluminiumpigment eingesetzt worden ist.

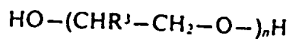
3. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Passivierungslösung mindestens 1,5, vorzugsweise 1,5 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Chromsäure und 3 bis 30, vorzugsweise 7 bis 15, besonders bevorzugt 10 Gew.-% wasserlöslichen Glykolether und/oder wasserlösliches Glykol enthalten hat.

4. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlöslicher Glykolether n-Butylglykol eingesetzt worden ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpigmenten, die in wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel



(R<sup>1</sup> steht für einen niederen Alkylrest, R<sup>2</sup> steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel



(R<sup>1</sup> steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert

reibung

5 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten.

Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten, sind bekannt und sollen insbesondere in der Automobilackierung zur Herstellung von Metalleffektackierungen eingesetzt werden.

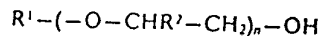
Metalleffektackierungen werden heute bevorzugt nach dem sogenannten "Basecoat-Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, bei dem ein mit Aluminiumpigmenten pigmentierter Basislack vorlackiert und anschließend mit einem Klarlack überzogen wird.

Ein besonderes Problem wäßriger Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Metalleffektackierungen liegt darin, daß sie oft einen pH-Wert aufweisen, der so hoch ist, daß die verwendeten Aluminiumpigmente unter Wasserstoffbildung mit Wasser reagieren. Dieses Phänomen zieht eine Reihe von Problemen nach sich, insbesondere bei Lagerung der Lackmaterialien in geschlossenen Behältern.

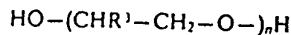
Es sind eine Reihe von Verfahren bekanntgeworden, mit deren Hilfe Aluminiumpigmente so passiviert werden sollen, daß gar keine bzw. nur noch eine sehr geringfügige Wasserstoffentwicklung auftritt. Alle diese Verfahren weisen jedoch zum Teil erhebliche Nachteile auf. So führt z. B. die Verwendung von organischen Stabilisierungsmitteln aufgrund von Netzmitteleigenschaften zu Störungen im Lackfilm (Feuchtigkeitsempfindlichkeit, Haftungsstörungen ...), und beim Einsatz von bekannten, durch Chromatierung passivierten Aluminiumpigmenten müssen Beeinträchtigungen im Farbton und Metalleffekt (Flop) der Metalleffektackierungen in Kauf genommen werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen der eingangs genannten Art bereitzustellen, die die oben dargestellten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

55 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen der eingangs genannten Art gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel



(R<sup>1</sup> steht für einen niederen Alkylrest, R<sup>2</sup> steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel



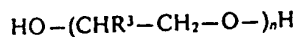
(R<sup>1</sup> steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C, passiviert worden ist.

Die erfindungsgemäßen wasser-  
schichtungszusammensetzungen können im Prinzip alle  
für wasserverdünnbare Beschichtungszusammenset-  
zungen geeigneten Bindemittel umfassen. Als Beispiele  
sind wasserverdünnbare Polyester-, Polyacrylat-, Poly-  
urethan- oder Aminoplastharze genannt. Bevorzugt  
sind wasserverdünnbare Beschichtungszusammenset-  
zungen, deren Bindemittel zumindest zum Teil aus ei-  
nem wasserverdünnbaren Polyurethanharz bestehen.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Be-  
schichtungszusammensetzungen enthalten Aluminium-  
pigmente, die erhalten worden sind, indem ein schmier-  
mittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen  
Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasser-  
löslichen Glykolether der allgemeinen Formel



(R<sup>1</sup> steht für einen niederen Alkylrest, R<sup>2</sup> steht entweder  
für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugs-  
weise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von  
1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allge-  
meinen Formel



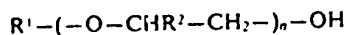
(R<sup>1</sup> steht entweder für ein H-Atom oder für einen nie-  
deren Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe,  
n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens  
50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt  
etwa 80°C, passiviert worden ist.

Überraschenderweise werden nur dann brauchbare  
Pigmente erhalten, wenn das zu passivierende Alumi-  
numpigment noch mit dem zur Herstellung des Pigments  
notwendigen Schmiermittel belegt ist. Um Pigmente mit  
den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, müssen  
Pigmente eingesetzt werden, die einen bestimmten Min-  
destgehalt an Schmiermittel aufweisen. Der Schmier-  
mittelgehalt wird vorzugsweise im Laufe des Herstel-  
lungsprozesses der Aluminiumpigmente eingestellt. Der  
erforderliche Mindestgehalt ist sowohl von der Natur  
des Schmiermittels als auch von der Art der eingesetz-  
ten Aluminiumpigmente abhängig und kann vom  
Durchschnittsfachmann mit Hilfe weniger orientieren-  
der Versuche schnell ermittelt werden.

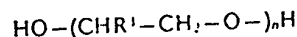
Mit Fettaminen als Schmiermittel belegte Alumi-  
numpigmente führen zu passivierten Pigmenten, die ganz  
besonders vorteilhafte Eigenschaften haben. Unter  
Fettaminen werden Gemische langkettiger, vorwiegend  
primärer Alkylamine, die z. B. aus Fettsäuren über die  
zugehörigen Nitrile durch Reduktion gewonnen wor-  
den sind, verstanden.

Als schmiermittelbelegte Aluminiumpigmente kön-  
nen allgemein bekannte und gebräuchliche Aluminium-  
pigmente, die aus Aluminium oder Aluminiumlegierun-  
gen, vorzugsweise aus reinem Aluminium bestehen, ein-  
gesetzt werden. Es werden vorzugsweise blättchenför-  
mige Aluminiumpigmente verwendet. Die Aluminium-  
pigmente können in Form der kommerziell erhältlichen  
Pasten ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden.

Die Passivierung der schmiermittelbelegten Alumi-  
numpigmente wird bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60  
bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C, in einer wäß-  
rigen Lösung durchgeführt, die Chromsäure und einen  
wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel



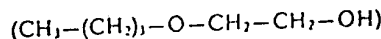
für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugs-  
weise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe, n steht für eine Zahl von  
1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allge-  
meinen Formel



(R<sup>1</sup> steht entweder für ein H-Atom oder für einen nie-  
deren Alkylrest, vorzugsweise für eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe,  
n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält.

Die wäßrige Lösung kann außerdem noch weitere,  
den Chromatierungsprozeß positiv beeinflussende Zu-  
sätze, wie z. B. Fluoride oder Phosphate, enthalten.

Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn die  
Passivierungslösung Chromsäure und n-Butylglykol



enthält.

Sowohl die Chromsäure- als auch die Glykolether-  
bzw. Glykolkonzentration kann in weiten Grenzen vari-  
iert werden. Die erfindungsgemäße Passivierungslösung  
enthält in der Regel mindestens 1,5, vorzugsweise 1,5 bis  
4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Chromsäure und 3  
bis 30, vorzugsweise 7 bis 15, besonders bevorzugt  
10 Gew.-% wasserlöslichen Glykolether und/oder was-  
serlösliches Glykol.

Die Passivierung wird vorzugsweise in der frisch an-  
gesetzten Passivierungslösung durchgeführt und ist in  
der Regel nach 10 bis 30 Minuten abgeschlossen.

Nach Beendigung der Passivierung wird das erhalte-  
ne passivierte Pigment von der Passivierungslösung ab-  
getrennt und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das  
so erhaltene passivierte Aluminiumpigment kann dann  
nach allgemein bekannten Methoden in wasserverdün-  
nbare Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert  
werden.

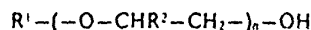
Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Über-  
zugszusammensetzungen enthalten ein wäßriges Ver-  
dünnungsmittel, worunter Wasser, das ggf. auch noch  
organische Lösungsmittel enthalten kann, zu verstehen  
ist.

Neben Bindemittel, Aluminiumpigment und wäßri-  
gem Verdünnungsmittel können die erfindungsgemä-  
ßen Beschichtungszusammensetzungen noch weitere  
allgemein bekannte Zusätze, wie z. B. nichtmetallische  
Pigmente, Rheologiehilfsmittel und Verlaufshilfsmittel,  
enthalten.

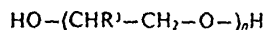
Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Be-  
schichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise  
als Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Her-  
stellung von "Basecoat/Clearcoat"-Metalleffektlackie-  
rungen verwendet. Sie zeigen eine ausgezeichnete Sta-  
bilität gegenüber Wasserstoffentwicklung und liefern  
Metalleffektlackierungen, die in ihren optischen (Flop,  
Farbton usw.) und technologischen (Feuchtigkeitsun-  
empfindlichkeit, Schweißwasserresistenz, Zwischenhaf-  
tung ...) Eigenschaften mit Lackierungen vergleichbar  
sind, die unter Verwendung konventioneller (d. h. aus-  
schließlich organische Lösungsmittel als Verdünnungs-  
mittel enthaltenden) Basisbeschichtungszusammenset-  
zungen hergestellt worden sind.

Die Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Be-  
schichtungszusammensetzungen ist nicht auf die Auto-  
mobillackierung beschränkt. Es können auch andere  
Substrate, die aus ggf. vorbehandeltem Metall, Holz,  
Kunststoff oder dergleichen bestehen, im Einsicht-

... zur Herstellung von Aluminiumpigmenten, die in wasser-  
dünnbaren Beschichtungszusammensetzungen einge-  
setzt werden können, das durch gekennzeichnet ist,  
daß ein Schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer  
wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und  
einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel



( $R^1$  steht für einen niederen Alkylrest,  $R^2$  steht entweder  
für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugs-  
weise für eine  $-CH_3$ -Gruppe,  $n$  steht für eine Zahl von  
1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allge-  
meinen Formel



( $R^3$  steht entweder für ein H-Atom oder für einen nie-  
deren Alkylrest, vorzugsweise für eine  $-CH_3$ -Gruppe,  
 $n$  steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens  
50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt  
etwa 80°C passiviert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird ausgeführt,  
indem das zu passivierende Aluminiumpigment ohne  
weitere Vorbehandlung, d. h. insbesondere ohne Entfer-  
nung des im Pigmentherstellungsprozeß notwendigen  
Schmiermittels, in der Passivierungslösung bei minde-  
stens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevor-  
zugt etwa 80°C passiviert wird.

Die Anwesenheit des Schmiermittels ist für eine er-  
folgreiche Durchführung des Verfahrens unentbehrlich.

Pigmente mit ganz besonders guten Eigenschaften  
werden erhalten, wenn Aluminiumpigmente eingesetzt  
werden, die unter Verwendung von Fettaminen als  
Schmiermittel hergestellt worden sind.

Weitere Details zu den Verfahrensbedingungen kön-  
nen obigem Text entnommen werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herge-  
stellten Aluminiumpigmente sind für einen Einsatz in  
wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen  
hervorragend geeignet (vgl. obige Ausführungen).

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Aus-  
führungsbeispiels näher erläutert.

#### Herstellung einer Passivierungslösung

2 Gewichtsteile  $CrO_3$  werden in einem Edelstahl-  
oder Kunststoffbehälter vorgelegt und in 90 Gew.-  
teilen heißem destillierten Wasser gelöst. Zu dieser heißen  
Chromsäurelösung werden 10 Gew.-Teile n-Butylglykol  
zugegeben und kurze Zeit gerührt (pH der Passivie-  
rungslösung ca. 0).

#### Passivierung des Aluminiumpigments

Das zu passivierende, blättchenförmige, unter Ver-  
wendung von Fettaminen als Schmiermittel hergestellte  
Aluminiumpigment wird in Pastenform (Feststoffgehalt  
etwa 65 Gew.-%, Anteil an aliphatischen bzw. aromati-  
schen Lösungsmitteln etwa 35 Gew.-%) in einem Edel-  
stahl- oder Kunststoffbehälter vorgelegt und mit der 2-  
bis 2,5fachen Menge der oben beschriebenen Passivie-  
rungslösung versetzt. Der Ansatz wird bei 80°C gehalten  
und für etwa 15 bis 25 Minuten stark gerührt.

Dann läßt man das passivierte Aluminiumpigment ab-

... die überstehende Lösung und spült  
das passivierte Pigment oft mit Brauchwasser, bis die  
überstehende Lösung kaum Gelbstich mehr aufweist.

Schließlich wird mit destilliertem Wasser so oft ge-  
spült, bis der Elektrolytgehalt des Aluminiumpigments  
für den Einsatz in einer wäßrigen Basisbeschichtungszu-  
sammensetzung niedrig genug ist.

Das so passivierte Aluminiumpigment wird in die in  
den Ausführungsbeispielen der europäischen Patentan-  
meldung EP 89 497 beschriebenen wäßrigen Beschich-  
tungszusammensetzungen inkorporiert. Es wurden la-  
gerstabile Beschichtungszusammensetzungen erhalten,  
die wie im experimentellen Teil der europäischen Pa-  
tentanmeldung EP 89 497 beschrieben zu Zweischicht-  
Metalleffektlackierungen verarbeitet wurden. Die er-  
haltenen Zweischicht-Metalleffektlackierungen zeigten  
ausgezeichnete optische und technologische Eigen-  
schaften.